

Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern

Banning H.^{1)*}, Bialek K.²⁾, König W.¹⁾, Müller A.¹⁾, Pickl C.¹⁾, Scheithauer M.³⁾, Straus G.³⁾, Tüting W.²⁾

1) Umweltbundesamt (UBA)

2) Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)

3) Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

* helena.banning@uba.de

Vorbemerkung zur neuen Version von Juli 2022

Mit dieser Version aktualisieren wir sowohl die Auswahl von Metaboliten als auch den begleitenden Text zur Empfehlungsliste.

Anpassungen der Empfehlungsliste (Anhang 1) (Priorisierung siehe Abbildung 1)

- Für die Vorauswahl haben wir geprüft, ob Metaboliten hinzugekommen sind, die mit $> 0,1 \mu\text{g/l}$ im Grundwasser (Modellierung oder Lysimeter) abgeschätzt werden, etwa durch aktualisierte Datensätze oder neue Anwendungsschemata von Pflanzenschutzmitteln. Neue Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten wurden entsprechend der hier beschriebenen Methode priorisiert.
- Im zweiten Schritt haben wir die Absatzmengen und behandelten Flächen bezogen auf die letzten Jahre überprüft. Bei den Absatzzahlen wurde analog zur ersten Version der jüngste verfügbare Siebenjahreszeitraum, 2014-2020 gewählt. Bei den Flächenbehandlungen verwendeten wir analog zur ersten Version die aktuellen ausgewerteten Zahlen des Julius-Kühn-Instituts (JKI) von 2019. Die Priorisierung der Wirkstoffe wurde entsprechend gemäß Priorisierungsschritt 1 überprüft. Starke Trends in Absatzzahlen und/oder Behandlungsflächen wurden für Einzelfallentscheidungen berücksichtigt und werden hier dokumentiert.
- Wir haben die maximal abgeschätzten Grundwasserkonzentrationen überprüft und – soweit nötig – die Auswahl und Priorisierung angepasst.
- Wir haben den Relevanzstatus (rM, xM, nrM) überprüft, aktualisiert und die Priorisierung der Metaboliten wo nötig angepasst. Hierbei hat uns das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) unterstützt, das für die Ableitung des Relevanzstatus mit zuständig ist. Insbesondere zu xM geben wir nun weitere Informationen, um diesen „Zwischenstatus“ besser einordnen zu können.

- Wir haben Grundwassermonitoringdaten der letzten Jahre ausgewertet und hierbei die Monitoringprogramme der Bundesländer und von Wasserversorgern verwendet. Soweit verfügbar, haben wir Monitoringdaten einzelner anderer Staaten in Europa mitbetrachtet. Das betrifft vor allem Metaboliten, für die noch nicht ausreichend nationale Untersuchungen vorliegen. Ausgewertet wurden dabei Berichte bzw. Daten aus den Niederlanden (GWA, 2018), Österreich (BMLRT, 2020), Dänemark (Rosenbom et al., 2021; MST, 2020; MST, 2021; MST, 2022), Frankreich (ADES, 2022) und der Schweiz (Kiefer et al., 2019; Kiefer et al., 2020). Diese Daten haben wir in die Auswahl und Priorisierung der Metaboliten einbezogen und dies jeweils im Text oder in Fußnoten vermerkt.
- Wir haben in Anhang 1 die LAWA-Nummern (NRW-Schlüsselliste) sowie für rM die Grenzwerte und für nrM die Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) für das Trinkwasser ergänzt.
- Wir haben jene Stoffe markiert, für die es unseres Wissens bereits etablierte Methoden und analytische Erfahrungen gibt.
- Über die Empfehlungsliste mit ihren drei Prioritätsstufen hinaus geben wir lokale Empfehlungen für einzelne Metaboliten am Ende der Liste. Jene Metaboliten sind Wirkstoffen zugeordnet, die nur selten eingesetzt werden. Jedoch gehen mit ihnen hohe potenzielle Grundwassereinträge von Metaboliten einher. Wenn bekannt ist, dass diese Wirkstoffe vor Ort eingesetzt werden, könnte eine Messung des/der entsprechenden Metaboliten sinnvoll sein.

Anpassungen im Begleittext der Empfehlungsliste

- Wir haben ein Kapitel zur Analytik und der Verfügbarkeit von Standards hinzugefügt.
- Wir haben einige klärende Informationen, u.a. zu Begrifflichkeiten, ergänzt, um die Verständlichkeit und Verwendbarkeit der Empfehlung zu erhöhen.
- Unter „Ergänzende Hinweise“ haben wir Empfehlungen für die lokale Anpassung der Liste hinzugefügt.
- Sofern sich Änderungen bei der Auswahl und Priorisierung von Stoffen ergeben haben, haben wir hierzu erläuternde Textpassagen ergänzt.

Die vorliegende Empfehlungsliste für das Monitoring pflanzenschutzrechtlich relevanter und nicht relevanter Metaboliten in deutschen Grundwässern (Anlage 1) enthält 65 Metaboliten in vier Kategorien (drei Prioritätsstufen sowie lokale Empfehlungen), die zur Erweiterung von Grundwassermonitoringprogrammen in landwirtschaftlich geprägten Gegenden vorgeschlagen werden. Diese Auswahl resultiert aus einer Datenbasis von ca. 300 Metaboliten mit abgeschätzten Grundwassereinträgen mit Konzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/l}$ (Modellierung oder Lysimeter). Sie ist als generelle Empfehlung zu verstehen, die regional je nach dominierenden Anbaukulturen angepasst werden kann. Die Empfehlungsliste ist geeignet zur Erweiterung von Monitoringprogrammen der Länder, z. B. gemäß Anlage 4 der Grundwasserverordnung (GrwV, 2017), sowie für andere Akteure, die Grundwassermonitoring durchführen (z. B. Wasserversorger, lokale Behörden).

Betrachtet werden hier lediglich Pflanzenschutzmittel, keine Biozide. Obwohl einzelne Pflanzenschutzmittel auch als Biozide zugelassen sind, stützt sich diese Auswertung und Empfehlung auf Pflanzenschutzmittel und ihre spezifischen Anwendungsschemata und ist somit für landwirtschaftliche Regionen konzipiert.

Dem Wortlaut der relevanten Verordnungen (Pflanzenschutzmittelverordnung (EG) Nr. 1107/2009, Grundwasserverordnung, Trinkwasserverordnung) folgend verwenden wir den Terminus „Metabolit“ für alle Abbau- und Transformationsprodukte von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen.

Erläuterungen zu Auswahl und Priorisierung

Die Metabolitenliste in Anlage 1 entstand aus einer grundlegenden Überarbeitung der bestehenden Empfehlungsliste des UBA (Müller und Banning, 2017). In Kooperation mit dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) konnte eine erweiterte Datenbasis in die Auswahl und Priorisierung der Metaboliten einbezogen werden. Außerdem haben sich im Laufe von Wirkstoffverfahren kleinere Änderungen durch neue Daten ergeben, wie etwa die Relevanzbewertung einzelner Metaboliten.

Prinzipiell wurde der größte Teil der in Deutschland derzeit zugelassenen und einige bedeutende nicht mehr zugelassene Wirkstoffe herangezogen. Der Fokus dieser Liste liegt auf jenen Metaboliten, die bisher selten in Monitorings untersucht werden, aber aus den Zulassungsverfahren als Stoffe bekannt sind, die potenziell mit hoher Wahrscheinlichkeit und in großen Mengen in das Grundwasser versickern können. Wir möchten mit dieser Empfehlungsliste dazu beitragen, dass das untersuchte Stoffspektrum sinnvoll erweitert werden kann und potenziell problematische Metaboliten entdeckt werden können. Daher empfehlen wir Metaboliten von nicht mehr genehmigten Wirkstoffen nur in jenen Fällen zur Messung, in denen die Monitoringdaten hohe Fundraten und bisher keinen rückläufigen Trend aufweisen – dies betrifft meist Wirkstoffe, die erst seit kurzer Zeit nicht mehr genehmigt sind und davor häufig eingesetzt wurden.

Nicht Bestandteil dieser Empfehlungsliste sind jene „Altstoffe“, die ohnehin großflächig untersucht werden und deren Versickerungspotenzial und Belastungssituation gut bekannt ist, namentlich die Metaboliten Desethylatrazin, Desisopropylatrazin und Desethyldeisopropylatrazin des Wirkstoffs Atrazin sowie der relevante Metabolit Desethylterbuthylazin (MT1) des Wirkstoffs Terbuthylazin (siehe LAWA, 2019). Wir möchten uns

ausdrücklich nicht gegen die Überwachung dieser Stoffe aussprechen, sehen den Fokus dieser Liste jedoch auf anderen, bisher weniger bekannten und untersuchten Metaboliten.

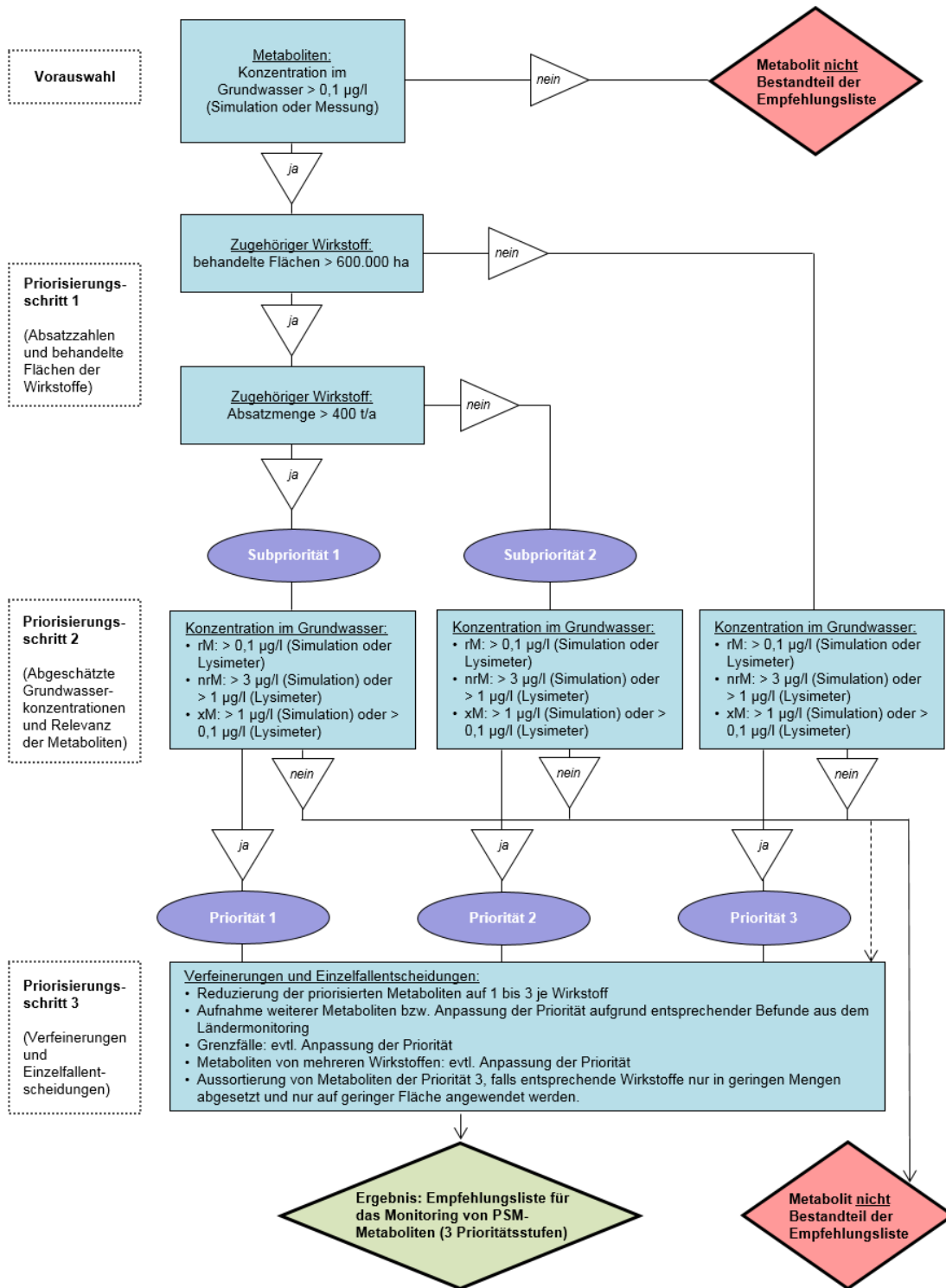
Mit Ausnahme der vorgenannten „Altstoffe“ bildeten alle anderen uns bekannten Metaboliten, für die Konzentrationen im Grundwasser $> 0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ modelliert und/oder gemessen wurden, die Basis und wurden nach aktuellem Sachstand wie im Folgenden beschrieben priorisiert. Wegen der Fülle an Wirkstoffen und der Komplexität der Bewertung von Metaboliten ist es jedoch nicht auszuschließen, dass einzelne Wirkstoffe oder Metaboliten, die Berücksichtigung finden müssten, hier nicht oder nicht entsprechend ihres aktuellen Status‘ einbezogen wurden.

Es ist geplant, diese Empfehlungsliste regelmäßig zu aktualisieren, wobei je nach Wissensstand sowohl der Relevanzstatus angepasst als auch Metaboliten entfernt oder hinzugenommen werden können. Insbesondere aufgrund der aufgezeigten Dynamik soll dieses Dokument nicht als Grundlage für regulatorische Entscheidungen dienen (siehe „Ergänzende Hinweise“ am Textende).

Abbildung 1 fasst die im Folgenden beschriebenen Priorisierungsschritte zusammen.

Abbildung 1: Schema zur Auswahl und Priorisierung von Metaboliten für die Empfehlungsliste

gestrichelter Pfeil – Einzelfallentscheidungen



Priorisierungsschritt 1: Absatzzahlen und behandelte Flächen der Wirkstoffe

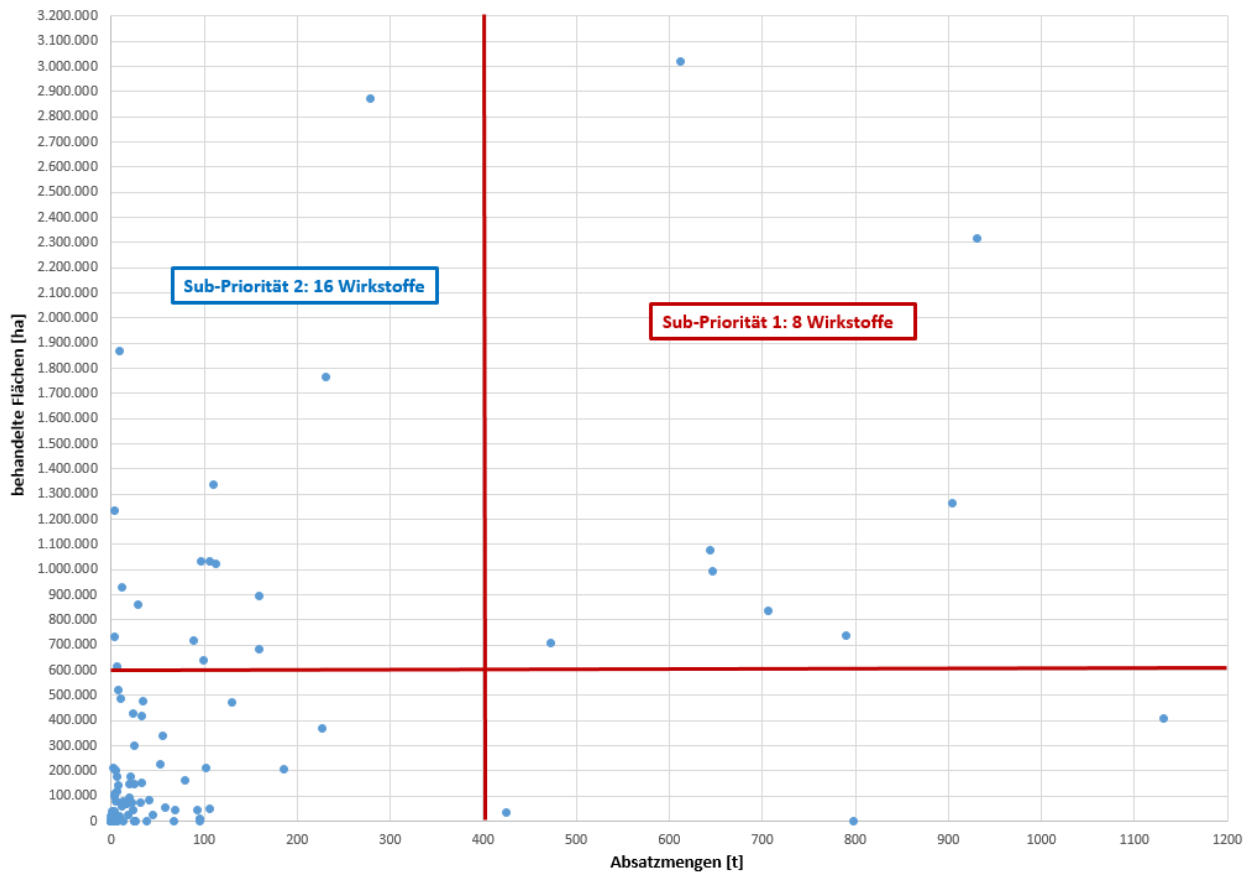
Die Wirkstoffe wurden zunächst anhand ihrer Bedeutung für die landwirtschaftliche Praxis priorisiert, indem sowohl die Absatzzahlen von Wirkstoffen in Deutschland (BVL, 2021) als auch extrapolierte Daten zu behandelten Flächen (JKI, 2014) herangezogen wurden. Die Absatzzahlen wurden über sieben Jahre gemittelt (ursprünglich 2010-2016). Für Einzelfallentscheidungen bzgl. Metaboliten wurden zusätzlich die Absatztrends seit 2006 verwendet. In dieser überarbeiteten Version wurde dies erneut mit aktuellen Absatzzahlen für den Zeitraum 2014-2020 (BVL, 2021) und behandelten Flächen (JKI, 2019) durchgeführt. Die entsprechend aktualisierte Abbildung 2 stellt die Absatzmengen der Wirkstoffe in Abhängigkeit zu deren extrapolierten behandelten Flächen dar. Durch die Überarbeitung hat sich das Gesamtbild nicht verändert.

Vor allem aufgrund sehr unterschiedlicher wirkstoffspezifischer Aufwandmengen pro Anwendung ergibt sich keine lineare Beziehung. Die Punktwolke konnte allerdings auf Basis visueller Einschätzung in vier Sektoren aufgeteilt werden, indem bei einer Absatzmenge von 400 t und einer behandelten Fläche von 600.000 ha eine Grenze gezogen wurde (Abbildung 2).

Im unteren linken Feld ist eine Vielzahl an Wirkstoffen verortet, die jeweils eher weniger häufig verwendet werden. In der oberen rechten Ecke finden sich die acht (ehemals sechs) Stoffe, die in sehr hohen Mengen verkauft und angewendet werden und deshalb mit Subpriorität 1 versehen werden. Glyphosat gehört auch zu diesen Stoffen und findet hier weiterhin Beachtung, wurde aus Gründen der Skalierung allerdings aus der Abbildung entfernt (Absatz > 3000 t). Der Sektor oben links enthält Wirkstoffe mit hohem Grad an behandelten Flächen, aber eher moderaten Absatzmengen, was auf Stoffe hindeutet, die eine hohe spezifische Wirksamkeit haben und mit geringen Aufwandmengen (g/ha) auskommen. Abhängig von ihren Stoffeigenschaften können diese Stoffe hinsichtlich des Risikos für Grundwassereinträge jedoch eine hohe Bedeutung haben. Aufgrund von Datenunsicherheiten der extrapolierten behandelten Flächen (JKI, 2019) sowie der Bedeutung absoluter Absatzmengen wird diesen Stoffen die Subpriorität 2 zugeordnet. Der Sektor unten rechts beinhaltet lediglich drei Wirkstoffe, die an dieser Stelle zunächst keine Berücksichtigung finden, aber aufgrund ihrer Stoffeigenschaften in späteren Priorisierungsschritten wieder einbezogen wurden.

Abbildung 2: Behandelte Flächen und Absatzmengen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (aktualisiert)

Extrapolierte behandelte Flächen (JKI, 2019) im Verhältnis zu Absatzmengen (Jahresmittelwert aus, 2014-2020; BVL, 2021) von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (blaue Punkte) in Deutschland (Glyphosat wurde aus Skalierungsgründen entfernt (Absatzmenge > 3000 t)). (Hinweis: Wirkstoffe, die nicht im Ranking der Behandlungsflächen des JKI auftauchen, wurden für diese Graphik = 0 gesetzt.)



Priorisierungsschritt 2: Abgeschätzte Grundwasserkonzentrationen und Relevanz der Metaboliten

Für den zweiten Priorisierungsschritt wurden die Metaboliten in drei Gruppen aufgeteilt:

- 1) Relevante Metaboliten (rM)
- 2) Nicht relevante Metaboliten (nrM)
- 3) Metaboliten, die von der Europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA) auf Grundlage der Eigenschaften des Wirkstoffs als relevant zwischenbewertet wurden und für die keine entlastenden metabolitenspezifischen Daten vorliegen (xM)

Diese Gruppierung ist sinnvoll, weil die pflanzenschutzrechtliche Bewertung von Metaboliten als „relevant“ abhängig von der Datenbasis zu Wirkstoff und Metabolit sowie dem Stand der Wirkstoffprüfung auf EU-Ebene einen unterschiedlichen Status aufweisen kann (Laabs et al., 2015). Die folgende Erläuterung der Kategorien verdeutlicht dies.

Zu 1 (rM): Metaboliten, für die eine biologische Wirksamkeit oder eine besondere (gen-) toxische, ökotoxische, gesundheitsschädliche oder mutagene Wirkung nachgewiesen wurde, sind pflanzenschutzrechtlich als relevante Metaboliten (rM) zu bewerten. Solche rM wurden in die Empfehlungsliste aufgenommen, wenn für sie eine Grundwasserkonzentration von $> 0,1 \mu\text{g/l}$ in einer Modellierung abgeschätzt oder in einer Lysimeterstudie gemessen worden ist.

Zu 2 (nrM): Metaboliten, für die sowohl eine biologische Wirksamkeit als eine auch (öko)toxikologische Relevanz ausgeschlossen werden konnten, sind als nicht relevante Metaboliten (nrM) zu betrachten. Solche Metaboliten wurden nur dann für die Empfehlungsliste vorpriorisiert, wenn für sie in einer Modellierung eine Grundwasserkonzentration von $> 3 \mu\text{g/l}$ abgeschätzt oder in einer Lysimeterstudie $> 1 \mu\text{g/l}$ gemessen worden ist. Dieses Auswahlkriterium wurde in Anlehnung an das Konzept der Gesundheitlichen Orientierungswerte (Umweltbundesamt, 2008; Umweltbundesamt, o.J.) gewählt. Gleichzeitig trägt es dem wissenschaftlichen Konsens darüber Rechnung, dass Lysimeterdaten i.d.R. realitätsnäher als Grundwassermodellierungen sind (FOCUS, 2014).

Zu 3 (xM): Metaboliten, für die (noch) keine geeigneten entlastenden Daten vorliegen, werden im Rahmen der EU-Wirkstoff-Genehmigungsverfahren von der EFSA anhand der Eigenschaften des Wirkstoffs als toxikologisch relevant zwischenbewertet. Alle Metaboliten, die zum Zeitpunkt der Listenerstellung in einer solchen Zwischenbewertung von der EFSA als relevant kategorisiert waren, wurden in der vorliegenden Empfehlungsliste mit „xM“ gekennzeichnet. Diese Einordnung darf nicht mit der Einstufung „rM“ gleichgesetzt werden. Denn eine Reihe dieser Metaboliten wurde in der Vergangenheit zu einem späteren Zeitpunkt entweder durch die abschließende Legaleinstufung des Wirkstoffs durch die Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) oder auf Grund von zwischenzeitlich vorliegenden, entlastenden metabolitenspezifischen Daten als nrM klassifiziert. Um dem im Grund- und Trinkwasserschutz geltenden Vorsorgeprinzip Rechnung zu tragen, wurden hier alle als xM eingeordneten Metaboliten, für die Konzentrationen $> 1 \mu\text{g/l}$ im Grundwasser durch Modellierung abgeschätzt oder $> 0,1 \mu\text{g/l}$ in Lysimeterstudien gemessen wurden, ebenfalls vorpriorisiert. Die Kategorie „xM“ wurde nur zur Priorisierung der

Messempfehlung herangezogen. Sie hat keine unmittelbaren regulatorischen Konsequenzen in der Pflanzenschutzmittelzulassung und bedingt auch keine entsprechenden Handlungsempfehlungen (siehe „Ergänzende Hinweise“ am Textende).

Sobald sich der Relevanzstatus durch metabolitenspezifische Daten oder eine Legaleinstufung des Wirkstoffs durch die ECHA ändert, können die betroffenen Metaboliten einer der beiden Relevanzgruppen (rM oder nrM) zugeordnet und die Liste entsprechend angepasst werden. In dieser aktualisierten Version der Empfehlungsliste wurden alle xM nach dem jeweiligen Stand der o.g. Prozesse überprüft, ihr Relevanzstatus und ihre Priorisierung wenn nötig angepasst und weitere Informationen als Fußnoten hinzugefügt, um den Status xM nachvollziehbar zu machen.

Aus den beiden beschriebenen Priorisierungsschritten ergeben sich drei Gesamtprioritäten:

- **Priorität 1:** erfüllt Kriterien des Priorisierungsschritts 1 (-> Subpriorität 1) sowie des Priorisierungsschritts 2
- **Priorität 2:** erfüllt Kriterien des Priorisierungsschritts 1 (-> Subpriorität 2) sowie des Priorisierungsschritts 2
- **Priorität 3:** erfüllt Kriterien des Priorisierungsschritts 2

Daraus resultierte eine immer noch große Zahl an Metaboliten, weshalb für eine praktikable Empfehlungsliste weitere Verfeinerungen notwendig waren.

Priorisierungsschritt 3: Verfeinerungen und Einzelfallentscheidungen

Um die Gesamtzahl empfohlener Metaboliten auf ein praktikables Maß zu begrenzen und ein möglichst großes Wirkstoffspektrum abzudecken, wurde die Anzahl priorisierter Metaboliten auf maximal drei pro Wirkstoff reduziert. Ausnahmen bilden die häufig verwendeten Wirkstoffe mit hohen bekannten Metaboliteneinträgen Terbutylazin, Metazachlor und S-Metolachlor, für die mehr als drei Metaboliten empfohlen werden. Im Falle von Nachweisen können lokal sukzessive weitere Metaboliten des betreffenden Wirkstoffs hinzugezogen werden. Diese ein bis drei Metaboliten pro Wirkstoff wurden anhand ihrer abgeschätzten Grundwasserkonzentrationen aus Modellierung und Lysimeter ausgewählt, außerdem wurden ggf. Informationen aus LAWA (2015), NLWKN (2016) und LfU (2018) hinzugezogen. Falls vorhanden, wurden jeweils diejenigen Metaboliten bevorzugt, die schon in einem der letztgenannten Berichte benannt worden sind, da die Verfügbarkeit von Analysemethoden und -standards vorausgesetzt und der Aufwand zur Aufnahme in ein Monitoringprogramm als geringer eingestuft wurde. LAWA (2015), NLWKN (2016) und LfU (2018) wurden darüber hinaus mit den hier ausgewählten Metaboliten der Prioritäten 1-3 verglichen, um weitere Stoffe zu identifizieren, die ein potenzielles Grundwassereintragsrisiko darstellen. Außerdem wurden Grenzfälle, auch unter Berücksichtigung weiterer Informationen, identifiziert, ggf. neu einbezogen oder in ihrer Priorität angepasst.

In dieser aktualisierten Version der Empfehlungsliste wurden neben dem aktuellen PSM-Bericht der LAWA (LAWA, 2019) weitere, aktuelle Daten aus den Messprogrammen der Bundesländer berücksichtigt, die den Autor*innen dieser Empfehlungsliste zur Verfügung gestellt wurden. Bisher wurden jedoch eher wenige Metaboliten neu in die Messprogramme der Länder

aufgenommen. Zum Vergleich wurden Daten aus anderen europäischen Ländern wie Frankreich, der Schweiz, den Niederlanden, Österreich und Dänemark herangezogen, wo einzelne Metaboliten in signifikanten Mengen nachgewiesen wurden. Dennoch sind die bisherigen Daten in vielen Fällen insgesamt nicht ausreichend, um eine Nachbesserung der Stoffliste und der Priorisierung vorzunehmen. Wir erwarten, dass sich die Datenlage für einige der Stoffe in den nächsten Jahren verbessern wird und möchten mit der Überarbeitung dieser Empfehlungsliste so weit wie möglich dabei unterstützen.

Metaboliten, die in Abweichung von den Priorisierungsschritten 1 und 2 eingeordnet wurden, sind im Folgenden dokumentiert und erläutert:

- Der modellierte Grundwasserwert des **Metaboliten M44 von Bixafen** liegt knapp unterhalb der Schwelle von 3 µg/l, weshalb er zuvor keiner Priorität zugeordnet wurde. Jedoch wird Bixafen auf einer sehr großen Fläche angewendet (> 2.000.000 ha in 2016, > 1.300.000 ha in 2019). Daher wurde M44 in der Fassung von April 2019 in Priorität 2 hinzugefügt. Zuletzt wurde bekannt, dass M44 auch von drei anderen Wirkstoffen (Fluxapyroxad, Isopyrazam und Sedaxane) in erheblichen Mengen gebildet und in das Grundwasser eingetragen werden kann. Daher wird M44 nun als „Metabolit von verschiedenen Wirkstoffen“ der Priorität 1 zugeordnet (siehe unten).
- Der Wirkstoff **Metamitron** wurde in Priorisierungsschritt 1 herausgefiltert, sein Metabolit **Desamino-Metamitron** wurde in Priorisierungsschritt 2 aussortiert. Allerdings wurde der Metabolit aufgrund sehr hoher Absatzmengen (> 1000 t) von Metamitron trotz eines eher geringen modellierten Grundwasserwerts von ca. 1 µg/l in Priorität 3 hinzugefügt. In den Jahren seit der ersten Version dieser Liste sind die Absatzzahlen und die behandelten Flächen sogar noch um ca. 10 % angestiegen, womit der Stoff knapp die Voraussetzungen für Priorität 1 erfüllt. Nach wie vor ist der modellierte Grundwasserwert jedoch vergleichsweise gering, weshalb diese Priorisierung beibehalten wird.
- Die **Metaboliten von Pethoxamid** wurden gemäß oben beschriebenen Vorgehen der Priorität 3 zugeordnet. Allerdings ist die Größe der behandelten Fläche nur knapp unterhalb der Grenze von 600.000 ha. Außerdem sind hohe abgeschätzte Grundwasserkonzentrationen aus Modellierungen verschiedener Anwendungen und Lysimetern bekannt. Darüber hinaus könnte Pethoxamid künftig häufiger als Ersatz für Metazachlor angewendet werden, da es sich aus Sicht des Pflanzenschutzmanagements sehr gut eignet (Wolber et al., 2015) und vermehrt in Wasserschutzstrategien und für Metazachlor-Verbotsgebiete (Anwendungsbestimmung „NG 301“) von Pflanzenschutzdiensten empfohlen wird. Daher wurden die Metaboliten **Met42 und Met101** von Pethoxamid in der Fassung von April 2019 der Priorität 2 zugeordnet. Gemäß aktueller Verkaufszahlen und Behandlungsflächen ist jedoch inzwischen ein eher rückläufiger Trend zu beobachten. Zudem wurden die Metaboliten von xM zu nrM umklassifiziert. Daher empfehlen wir ihre Messung mit dieser aktualisierten Version mit Priorität 3.
- **Chloridazon und seine Metaboliten** wurden gemäß Priorisierungsschritten 1 und 2 der Priorität 3 zugeordnet. Die Absatzzahlen bis 2020 waren gering und seit 10 Jahren rückläufig, auch waren die behandelten Flächen eher gering. Allerdings sind speziell für die Metaboliten dieses Wirkstoffs sehr hohe gemessene Konzentrationen in vielen Gebieten bekannt (siehe auch LAWA, 2015; NLWKN, 2016; LfU, 2018; BVL, 2018). Die Genehmigung des Wirkstoffes ist Ende 2018 ausgelaufen, seit Mitte 2020 gilt ein Anwendungsverbot. Trotzdem sind die Befunde im Monitoring weiterhin erheblich und bisher nicht rückläufig. Daher ist es sinnvoll, die Konzentrationsentwicklungen in

kontaminierten Grundwasserleitern weiter zu beobachten. Deshalb empfehlen wir entsprechend der Fassung von April 2019 weiterhin die Priorität 1.

- Der Wirkstoff **Tolyfluanid** wurde im ersten Priorisierungsschritt aussortiert. Allerdings sind analog zu Chloridazon viele Funde des Metabolit **NN-DMS** sowie dessen Potenzial zur Bildung toxischer Substanzen bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Ozonierung bekannt (Schmidt und Brauch, 2008), weshalb NN-DMS ebenfalls der Priorität 1 zugeordnet wurde. Diese Zuordnung bleibt mit der Überarbeitung der Empfehlungsliste 2022 bestehen, da eine großflächige Überwachung des Metaboliten insbesondere im Hinblick auf die Trinkwasseraufbereitung sinnvoll ist.
- Die Wirkstoffe **Fluopicolide** und **Dichlobenil** wurden im ersten Priorisierungsschritt aussortiert. Allerdings gibt es viele Nachweise in teils hohen Konzentrationen des Metaboliten **2,6-Dichlorbenzamid**, der aus beiden Wirkstoffen gebildet wird. Deshalb wurde 2,6-Dichlorbenzamid der Priorität 2 zugeordnet. Diese Zuordnung bleibt mit der Überarbeitung der Empfehlungsliste 2022 bestehen.
- Der Wirkstoff **Glyphosat** wurde aufgrund seiner hohen Absatzzahlen und behandelten Flächen in Subpriorität 1 eingestuft, sein Metabolit **AMPA** weist allerdings geringe modellierte Konzentrationen im Grundwasser auf, sodass er zunächst herausgenommen wurde. Aufgrund der besonderen Bedeutung des Wirkstoffs Glyphosat als flächendeckend angewandtem Wirkstoff und aufgrund einzelner Funde des Metaboliten AMPA in LAWA (2019), NLWKN (2016) und LfU (2018) wurde AMPA in Priorität 3 hinzugefügt. Diese Zuordnung bleibt mit der Überarbeitung der Empfehlungsliste 2022 bestehen.
- Für den Wirkstoff **Terbuthylazin** wurden gemäß Priorisierungsschritt 2 die Metaboliten **MT13** und **MT14** ausgewählt. Beide Metaboliten wurden zusätzlich in Lysimeter- und Monitoringstudien nachgewiesen (EFSA, 2017a). Für **MT13**, **LM5** und **LM6** wurden mehrere Funde in LAWA (2019) und LfU (2018) dokumentiert, weshalb diese drei Stoffe in die Empfehlungsliste mit Priorität 1 aufgenommen werden. Inzwischen wurde auch der Metabolit LM4 häufiger gefunden. Zudem liegen in Deutschland mehr Funde für den Metaboliten MT14 als für MT13 vor, während in Dänemark, Frankreich und Österreich MT13 häufiger als MT14 gefunden wird; auch in einer Screening-Studie in der Schweiz wurde nur MT13 gemessen (Rosenbom et al., 2019; ADES, 2022; BMLRT, 2020; Kiefer et al., 2019). Abhängig von den naturräumlichen und landwirtschaftlichen Bedingungen kann sich also unterscheiden, welcher der beiden Metaboliten am häufigsten gefunden wird. Auf Basis dieser neuen Erkenntnisse empfehlen wir die Messung der Metaboliten LM4, LM5, LM6, MT13 und MT14 – nach wie vor mit Priorität 1, da Terbuthylazin weiterhin viel angewendet wird.
- Für den Wirkstoff **Dimethachlor** wurde u.a. der Metabolit **CGA 50266** gemäß Priorisierungsschritt 2 ausgewählt. Allerdings wurden in LfU (2018) viele Funde für den Dimethachlor-Metaboliten **CGA 369873** dokumentiert, weshalb dieser statt **CGA 50266** herangezogen wurde. Aufgrund dieser hohen Zahl an Funden wurden die Dimethachlor-Metaboliten in der Fassung von April 2019 der Priorität 1 zugeordnet. In den letzten Jahren sind die Trends in Verkaufszahlen und Behandlungsflächen rückläufig. Dennoch sind die Befunde im Monitoring erheblich, weshalb wir weiterhin die Messung mit Priorität 1 empfehlen.

Die hohe Anzahl an Metaboliten, die Priorität 3 zugeordnet waren, ließ es sinnvoll erscheinen, weitere Verfeinerungen vorzunehmen. So wurden auf Grundlage von hier dokumentierten Einzelfallentscheidungen **Wirkstoffe aussortiert, die in sehr geringen Mengen abgesetzt werden und nur auf sehr geringer Fläche angewendet werden**. Es wird davon ausgegangen,

dass solche Wirkstoffe für Spezialanwendungen herangezogen werden und somit lokal, nicht jedoch regional oder national, einen signifikanten Einfluss auf die Grundwasserqualität ausüben. Folgende Wirkstoffe und deren Metaboliten wurden aus diesem Grund aussortiert:

- Acetamiprid (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, jedoch steigender Absatztrend)
- Ametoctradin (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Chlorantraniliprole (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, jedoch mit steigendem Trend und in Rankings für vier Kulturen (Insektizid).
- Clethodim (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, jedoch mit steigendem Trend und im Ranking für drei Kulturen. nrM Clethodim sulfone > 3 µg/l in zugelassenen Anwendungen in Deutschland. Wenn Verwendung des Wirkstoffs lokal bekannt ist, sollte der Metabolit untersucht werden.)
- Cyantraniliprole (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, jedoch mit steigendem Trend und im Ranking für Wein (Insektizid). nrM IN-JSE76 > 3 µg/l in zugelassenen Anwendungen in Deutschland. Wenn Verwendung des Wirkstoffs lokal bekannt ist, sollte der Metabolit untersucht werden.
- Fluazifop-P (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, Abwärtstrend für beides)
- Flupyrsulfuron-methyl-Na-Metabolit (geringe Absatzmenge und geringe behandelte Fläche, abnehmender Trend für beides)
- Iprodion (Genehmigung ausgelaufen, geringe Absatzzahlen)
- Iprovalicarb (geringe Absatzmenge, relativ geringe modellierte Konzentration)
- Isoxaben (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche); allerdings starker Positivtrend in Behandlungsflächen (Getreide).
- Kresoxim-methyl (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Meptyldinocap (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, zurzeit keine Zulassungen in Deutschland)
- Metribuzin (geringe Absatzzahlen und Flächen)
- Oxathiapiprolin (geringe Absatzzahlen und behandelte Flächen, jedoch im Ranking für zwei Kulturen. Wenn die Anwendung von Oxathiapiprolin lokal bekannt ist, kann eine Messung des Metaboliten N-E8S72 sinnvoll sein, da für den nrM Grundwassereinträge von 3,22 µg/l modelliert wurden.
- Penoxsulam (geringe Absatzmengen und Flächen; relativ geringe modellierte Konzentration)
- Pirimicarb (geringe Absatzzahlen, jedoch vergleichsweise hohe und steigende behandelte Flächen und Teil des Rankings in vier Kulturen. Wenn die Anwendung von Pirimicarb lokal bekannt ist, kann eine Messung des Metaboliten R34588 sinnvoll sein, da er als rM gilt und Einträge > 0,1 µg/l in das Grundwasser für einzelne Fälle modelliert wurden.
- Propyzamid (geringe Absatzzahlen und Flächen, v. a. Anwendungen in Sonderkulturen)
- Rimsulfuron (geringe Absatzzahlen und behandelte Flächen).

- Sedaxane (geringe Absatzzahlen, keine Informationen über behandelte Flächen)
- Silthiofam (geringe Absatzmengen, nicht im Ranking für behandelte Flächen)
- Thifensulfuron-methyl (geringe Absatzmengen und geringe Flächen, abgedeckt durch Metabolit IN-A4098)
- Triflusulfuron-methyl (geringe Absatzmengen und geringe Flächen)

Für einige dieser Metaboliten empfehlen wir jedoch lokal die Aufnahme ins Monitoring, sofern bekannt ist, dass der jeweilige Wirkstoff vor Ort regelmäßig angewendet wird. Hierzu gehören Wirkstoffe, die einer besonders starken Zunahme in Absatzzahlen und Behandlungsflächen unterliegen sowie Metaboliten mit besonders hohem Versickerungspotenzial. Die betroffenen Stoffe sind am Ende der Empfehlungsliste in Anhang 1 aufgeführt.

Zusätzlich wurden folgende **Metaboliten, die von mehreren Wirkstoffen in signifikanten Mengen gebildet werden** und von denen ein erhöhtes Grundwassereintragspotenzial ausgeht, in Priorität 1 hinzugefügt:

- **1,2,4-Triazol** – relevanter Metabolit, der von vielen Azolfungiziden gebildet wird und sehr mobil ist. 1,2,4-Triazol ist zudem bis 2017 als Düngemittelzusatzstoff verwendet worden, wurde jedoch inzwischen ersetzt.
- **TFA** – Metabolit, der von Flurtamone (nicht mehr genehmigt) und Flufenacet sowie möglicherweise von weiteren Wirkstoffen mit einer CF₃-Gruppe gebildet wird und sehr mobil und persistent ist. Andere Eintragsquellen können Kälte- und Treibmittel, Industriechemikalien, Pharmazeutika u.a. sein. TFA wurde in mehreren Grundwasserleitern in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen. Der Sachstand zu Quellen und Belastungssituation wurde in einem UBA-Hintergrundpapier zusammengefasst (siehe Umweltbundesamt, 2021).
- **IN-A4098** – Metabolit, der von mehreren Sulfonylharnstoffen gebildet wird, z. B. Iodosulfuron, Metsulfuron, Thifensulfuron-methyl und Tribenuron-methyl. IN-A4098 wurde aufgrund der Werkstoffeigenschaften von Thifensulfuron-methyl von der EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2015). Diese Zwischenbewertung wurde durch die ECHA-Legaleinstufung zunächst entlastet. Allerdings konnte unabhängig vom jeweiligen Wirkstoff in den EU-Wirkstoffprüfungen zu Thifensulfuron und Tribenuron ein gentoxisches Potenzial von IN-A4098 nicht ausgeschlossen werden, weshalb er als rM gilt.
- **IN-00581** – nicht relevanter Metabolit, der von mehreren Sulfonylharnstoffen gebildet wird, z. B. Iodosulfuron, Metsulfuron und Tribenuron-methyl. Wir empfehlen besonders diesen Metaboliten für das Monitoring, da er in Dänemark bereits an 250 Messstellen untersucht und an 46 davon gefunden wurde (an 6 davon > 0,1 µg/l) (MST, 2021). Auch in Frankreich wurde er an einzelnen Messstellen gefunden (ADES, 2022). IN-00581 ist zudem ein Süßungsmittel (bekannt als Saccharin) und kann somit auch über kommunale Kläranlagenabflüsse in das Grundwasser gelangen. In Deutschland wird er in einigen Bundesländern untersucht und in signifikanten Mengen gefunden (Schödl und Hilliges, 2021).
- **M44** – nicht relevanter Metabolit, der von den vier Wirkstoffen Bixafen, Fluxapyroxad, Isopyrazam und Sedaxane gebildet wird, teils mit abgeschätzten Grundwassereinträgen über 10 µg/l. Der Metabolit wurde daher mit der Überarbeitung der Empfehlungsliste der Priorität 1 zugeordnet (ehemals Priorität 2).

Abschließend wurde für alle Stoffe mit hohen Absatzmengen und behandelten Flächen, aber geringen modellierten oder gemessenen Grundwassereinträgen überprüft, ob es zusätzliche Indizien für Grundwassereintragsrisiken gibt. Dies war nicht der Fall, da alle betroffenen Stoffe durch die aufgeführten Einzelfallentscheidungen bereits abgedeckt waren.

Ergänzende Hinweise

Analytische Methoden und Standards

Nach aktuellem Stand sind für die allermeisten Metaboliten der Empfehlungsliste Analysenstandards kommerziell bei unterschiedlichen Anbietern erhältlich. Einige bislang nicht kommerziell verfügbare Analysenstandards können auf Anfrage beim Europäischen Verband der Pflanzenschutzmittelherstellerfirmen (ECPA) kostenfrei bezogen werden (siehe ECPA, o.J.).

Für die analytische Bestimmung einiger sehr polarer Metaboliten, wie zum Beispiel 1,2,4-Triazol, Trifluoracetat (TFA) und Aminomethylphosphonsäure (AMPA), sind gesonderte Methoden erforderlich. Auch andere Metaboliten sind nach derzeitigem Kenntnisstand nur mit Einzelstoffmethoden erfassbar: M44 von Bixafen und M8 von Chlorthalonil erfordern jeweils eine gesonderte Methode. Für die mit § gekennzeichnete Stoffe liegt eine etablierte Methode beim DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe vor. Zu einigen der gelisteten Metaboliten liegen bisher keine analytischen Erfahrungen vor.

Weitere hilfreiche Informationen zu den Stoffen (Strukturformeln, Stoffeigenschaften, Analysemethoden, modellierte Grundwasserkonzentrationen usw.) finden sich in den EFSA Conclusions der jeweiligen Wirkstoffe, die online verfügbar sind.

Lokale Anpassung der Empfehlungsliste

Die Empfehlungsliste in Anhang 1 listet Stoffe, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in das Grundwasser eingetragen werden können. Diese Wahrscheinlichkeitsprüfung wurde in Bezug auf das gesamte Bundesgebiet durchgeführt. Diese Liste bietet also deutschlandweit einen ersten Anhaltspunkt. Aufgrund der heterogenen landwirtschaftlichen Anbaustrukturen ist es jedoch ratsam, die Auswahl der Metaboliten auf lokale Gegebenheiten anzupassen. In einem ersten Schritt kann dazu die Spalte „Hauptkulturen“ in Anhang 1 verwendet werden, die eine Auswahl möglicherweise eingesetzter Wirkstoffe anhand der lokal häufigen Anbaukulturen ermöglicht.

Wir empfehlen darüber hinaus eine Analyse der tatsächlich angewendeten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Einzugsgebiet der zu beprobenden Grundwasserleiter. Diese können mit Anhang 1 abgeglichen werden, wodurch eine lokal angepasste Liste an Stoffen entsteht, die tatsächlich vor Ort zu erwarten sind. So können Analysekapazitäten und finanzielle Mittel effizient eingesetzt werden. Hierbei können die amtlichen Pflanzenschutzdienste und die lokalen Umwelt-/Wasserbehörden ggf. unterstützen.

Für Gebiete mit Sonderkulturen, in denen die eingesetzten Stoffe weitgehend bekannt sind, liefert die zusätzliche Kategorie am Ende der Empfehlungsliste weitere Hilfe. Dort sind Metaboliten mit hohem Versickerungspotenzial, die aber aufgrund ihrer – deutschlandweit gesehen – geringen Einsatzmengen aus den Priorisierungsschritten herausfallen. Eine analytische Überwachung dieser Stoffe wird von uns empfohlen, wenn der Einsatz der speziellen Wirkstoffe bekannt ist.

Regulatorische Informationen

Aus den Priorisierungsschritten 1-3 ergibt sich die Liste in Anhang 1, die als Messempfehlung konzipiert wurde. Diese ist nicht mit einer Handlungsempfehlung zum weiteren Umgang mit evtl. gemessenen Grundwasserkonzentrationen wie beispielsweise die Ableitung von Managementmaßnahmen gleichzusetzen.

Die Bewertung einer Grundwasserkonzentration kann in verschiedenen Regelungsbereichen unterschiedlich sein, wie sich beispielhaft an den nicht relevanten Metaboliten zeigt. Während in der prospektiven Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln für nrM derzeit ein Leitwert von 10 µg/l angenommen wird, werden in der Trinkwasserhygiene häufig Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) von 1 bzw. 3 µg/l verwendet (SANCO/221/2000, rev. 10, 2003; Umweltbundesamt, o.J.). Zur Bewertung der chemischen Qualität von Grundwasserkörpern gibt es bisher keinen allgemein gültigen Schwellenwert für nrM in der Grundwasserverordnung (GrwV, 2017), wobei einzelne Bundesländer Schwellenwerte festgelegt haben.

Auch die Dynamik in der Relevanzklassifikation von Metaboliten innerhalb des EU-Wirkstoffverfahrens (siehe Priorisierungsschritt 2) verdeutlicht, dass Stoffe nicht immer eindeutig bzw. dauerhaft bestimmten Kategorien zuzuordnen sind. Für jene Metaboliten, die von der EFSA als relevant zwischenbewertet wurden, bei denen sich aber die Klassifikation noch ändern kann (in Priorisierungsschritt 2 als xM bezeichnet), kann eine kontextabhängige Einzelfallbetrachtung sinnvoll sein, falls erhöhte Konzentrationen gemessen werden.

Wenn Überschreitungen der im Pflanzenschutzrecht geltenden Grenz- und Leitwerte detektiert werden, können diese dem BVL zum Zweck der Veranlassung einer Fundaufklärung gemeldet werden (BVL, o.J.a). Dies ist neben Funden von Wirkstoffen möglich für Befunde von relevanten Metaboliten oberhalb von 0,1 µg/l und für Befunde von nicht relevanten Metaboliten oberhalb von 10 µg/l, allerdings nur, wenn Pflanzenschutzmittel mit dem verursachenden Wirkstoff in Deutschland zugelassen sind (Informationen zum Zulassungsstatus sind verfügbar in der Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, BVL, o.J.). Befunde oberhalb des GOW können seitens des BVL zur Kenntnis an den Zulassungsinhaber weitergeleitet werden.

Referenzen

- ADES (2022): French open-access database on groundwater, coordinated by the French Geological Survey (BRGM). <https://ades.eaufrance.fr/>
- BMLRT (2020): Wassergüte in Österreich – Jahresbericht 2016-2018. Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und Tourismus Österreich.
https://info.bmlrt.gv.at/themen/wasser/wasserqualitaet/jahresbericht_2016-2018.html
- Brauch, H.-J., Nödler, K. und Scheurer, M. (2017): Vorkommen und Bedeutung von Trifluoracetat (TFA) für die Wasserversorgung. In: TZW aktuell, Ausgabe 42, 04/2017, S. 2:
<http://www.tzw.de/pdf/newsletter/tzwaktuell42.pdf>
- BVL (2021): Absatzzahlen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Deutschland, 1998-2020.
www.bvl.bund.de/pflanzenschutzmittelstatistik
- BVL (2018): Anwendungsbeschränkungen für bestimmte Pflanzenschutzmittel zum Schutz von Grundwasservorkommen, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden (Anwendungsbestimmung NG301-1): <https://www.bvl.bund.de/ng301>
- BVL (o.J.): Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel <https://www.bvl.bund.de/psmdb>
- BVL (o.J.a): Fundaufklärung bei Grenz- und Leitwertüberschreitungen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen bzw. deren relevanter und nicht relevanter Metaboliten im Grundwasser: www.bvl.bund.de/fundaufklaerung
- ECPA (o.J.): Analytical Standards. Reference Standard Compounds for Water Monitoring Programmes.
<https://croplifeeurope.eu/pre-market-resources/analytical-standards-reference-standard-compounds-for-water-monitoring-programmes/>
- EFSA (2012): EFSA Conclusion zu Isopyrazam: EFSA Journal 2012;10(3):2600:
<https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/2600>
- EFSA (2015): EFSA Conclusion zu Thifensulfuron-methyl: EFSA Journal 2015;13(7):4201.
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2015.4201>
- EFSA (2015a): EFSA Conclusion zu Metsulfuron: EFSA Journal 2015;13(1):3936:
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2015.3936>
- EFSA (2016): EFSA Conclusion zu Iodosulfuron: EFSA Journal 2016;14(4):4453:
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2016.4453>
- EFSA (2016a): EFSA Conclusion zu Propoxycarbazone: EFSA Journal 2016;14(10):4612:
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2016.4612>
- EFSA (2016b): EFSA Conclusion zu Carfentrazone-ethyl: EFSA Journal 2016;14(8):4569
<https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/4569>
- EFSA (2017): EFSA Conclusion zu Tribenuron: EFSA Journal 2017;15(7):4912:
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2017.4912>
- EFSA (2017a): EFSA Conclusion zu Terbuthylazin: EFSA Journal 2017;15(6):4868:
<https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4868>
- EFSA (2017b): EFSA Conclusion zu Flurtamone: EFSA Journal 2017;15(8):4976:
<https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4976>

- EFSA (2017c): EFSA Conclusion zu Pethoxamid: EFSA Journal 2017;15(9):4981:
<https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4981>
- EFSA (2017d): EFSA Conclusion zu Trifloxystrobin: EFSA Journal 2017;15(10):4989:
<https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4989>
- EFSA (2017e): EFSA Conclusion zu Propiconazol: EFSA Journal 2017;15(7):4887:
<https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4887>
- EFSA (2018): EFSA Conclusion zu Chlorthalonil: EFSA Journal 2018;16(1):5126:
<https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/5126>
- EFSA (2018a): Public consultation on the active substance S-Metolachlor.
<https://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/181129-1>
- EFSA (2019): EFSA Conclusion zu Thioclopid. EFSA Journal 2019;17(2):5595.
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5595>
- EFSA (2020): EFSA Conclusion zu Prosulfuron: EFSA Journal 2020;18(7):6181:
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2020.6181>
- EFSA (2020a): Renewal Assessment Report S-Metolachlor, Vol. 3, B.8 Environmental fate and behaviour and environmental exposure assessment, CP, rev. January 2020. (nicht veröffentlicht)
- EFSA (2020b): Scientific Opinion of the Scientific Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR Panel) on the genotoxic potential of triazine amine (metabolite common to several sulfonyleurea active substances). EFSA Journal 2020;18(3):6053:
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6053>
- FOCUS (2014): Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. The Final Report of the Ground Water Work Group of FOCUS. Sanco/13144/2010, version 3, 10 October 2014 (S. 59ff und S. 142ff):
http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/gw/NewDocs/focusGWReportOct2014.pdf
- GrwV (2017): Auszug aus Grundwasserverordnung (GrwV) Anlage 4: „Um die Auswirkungen der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auf das Grundwasser beurteilen zu können, sind die betroffenen Grundwasserkörper auch auf pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Metabolite hin zu überwachen.“
- GWA (2018): Groundwater Atlas for pesticides in The Netherlands. Datenbank zugänglich unter:
<https://www.pesticidemodels.eu/groundwateratlas/home> (auf Englisch)
- JKI (2014) und JKI (2019): Statistische Erhebungen zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Praxis (PAPA). Behandlungsflächen: <https://papa.julius-kuehn.de/index.php?menuid=53>
- Kiefer, K., Müller, A., Singer, H., Hollender, J., Reinhardt, M. (2019): Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Ergebnisse aus der Naqua-Pilotstudie „Screening“. Aqua & Gas Nr. 11, 2019.
- Kiefer, K., Bader, T., Minas, N., Salhi, E., Janssen, E.M.L., Gunten, U., Hollender, J. (2020): Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate. Water Research 183, 116066. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135420306035>
- Laabs, V., Leake, C., Botham, P., Melching-Kollmuss, S. (2015): Regulation of non-relevant metabolites of plant protection products in drinking and groundwater in the EU: Current status and way forward. Regulatory Toxicology and Pharmacology, DOI 10.1016/j.yrtph.2015.06.023

- LAWA (2015): Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser. Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit. Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 2009-2012.
- LAWA (2019): Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser. Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit. Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 2013-2016. https://www.lawa.de/documents/lawa-bericht-zur-gw-beschaffenheit--psm_2_1558355266.pdf
- LfU (2018): Landesamt für Umwelt, Bayern. Entwicklung der PSM-Belastung in bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring: http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00146.htm.
- MST (2020): Hinweise zum Pestizidscreening der Umweltbehörde Dänemarks im Grundwasser 2019. <https://mst.dk/media/191018/fagligt-notat-om-resultater-af-massescreening-1332020.pdf> (Bericht auf Dänisch)
- MST (2021): Hinweise zum Pestizidscreening der Umweltbehörde Dänemarks im Grundwasser 2020. <https://mst.dk/media/211541/fagligt-notat-om-resultater-af-massescreening-2020.pdf> (Bericht auf Dänisch)
- MST (2022): Hinweise zum Pestizidscreening der Umweltbehörde Dänemarks im Grundwasser 2021. https://mst.dk/media/243329/endelig_fagligt-notat-om-resultater-af-screening-for-pesticidstoffer-i-grundvand-2021.pdf (Bericht auf Dänisch)
- Müller, A. und Banning, H. (2017): Übersicht zu Wirkstoffen aus zugelassenen Pflanzenschutzmitteln sowie deren relevante (rM) und nicht relevante Metaboliten (nrM) für die eine Berücksichtigung im Grundwassermonitoring empfohlen wird, Stand 05/2017 (unveröffentlicht, auf Anfrage erhältlich)
- NLWKN (2016): Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. Band 23 – Themenbericht Pflanzenschutzmittel, Wirkstoffe und Metaboliten im Grundwasser, Datenauswertung 1989 bis 2013.
- NLWKN (2019): Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. Untersuchungen zum Vorkommen von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren in niedersächsischen Oberflächengewässern. Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/147843>.
- Rosenbom, A.E., Karan, S., Badawi, N., Gudmundsson, L., Hansen C.H., Nielsen C.B., Plauborg, F., Olsen, P. (2021): The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring Results May 1999 – June 2019. <http://pesticidvarsling.dk/wp-content/uploads/2021/01/The-Danish-Pesticide-Leaching-Assessment-Programme-2019-.pdf> (Bericht auf Englisch)
- Sanco/221/2000 – rev. 10 – final (Feb. 2003): Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater of Substances regulated under Council Directive 91/414/EEC. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate – General.
- Schmidt, C. K. and Brauch, H.-J. (2008): *N,N*-Dimethylsulfamide as Precursor for *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), p. 6340–6343.
- Schödl, I. und Hilliges, F. (2021): Vorkommen künstlicher Süßstoffe in deutschen Grundwässern. Deutschlandweite Analyse und Bewertung von aktuellen Monitoringdaten zu Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* (2021) 26:357–365. <https://doi.org/10.1007/s00767-021-00489-9>
- Steverkooperation (2017): Bericht 2016 - Kooperation Land- und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre; Landwirtschaftskammer NRW:

www.gelsenwasser.de/fileadmin/gelsenwasser_de/content/aus_verantwortung/koop_bericht_2016.pdf

Umweltbundesamt (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2008, 51:797-801:

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/nicht_relevante_metaboliten.pdf

Umweltbundesamt (o.J.): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM)

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/trinkwasserqualitaet/toxikologie-des-trinkwassers/gesundheitlicher-orientierungswert-gow>

Umweltbundesamt (2020): Gewässerschutz im Spannungsfeld von toxikologischem Leitwert, Trinkwasserhygiene und Eintragsminimierung Erläuterungen zur Einordnung des neuen Trinkwasserleitwerts von 60 µg/l.

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/362/dokumente/2020_10_20_uba_einordnung_tfa_leitwert.pdf

Umweltbundesamt (2021): Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoracetat (TFA) als persistente und mobile Substanz mit vielen Quellen. Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/chemikalieneintrag-in-gewaesser-vermindern>

Wolber, D., Niehoff, T.-K., Warnecke-Busch, G. (Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Pflanzenschutzamt) (2015): Raps ohne Metazachlor? DLG-Mitteilungen 8/2015.

Anlage 1: Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern

Wirkstoff	WB ⁽¹⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽²⁾	Metabolit					
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüsselliste)	Relevanz ⁽³⁾	Grenzwert/GOW ⁽⁴⁾
PRIORITÄT 1								
Chloridazon ⁽⁵⁾	H	Zuckerrübe	Desphenyl-Chloridazon (B) * §	5-amino-4-chloro-3(2H)-pyridazinone	6339-19-1	4014	nrM	3
			Methyl-desphenyl-Chloridazon (B1) * §	5-amino-4-chloro-2-methyl-3(2H)-pyridazinone	17254-80-7	4015	nrM	3
Chlorthalonil ⁽⁶⁾	F	Winterweizen, Wintergerste	R419492 (M8) * §	4-carbamoyl-2,5-dichloro-6-cyanobenzene-1,3-disulfonic acid	-	4501	xM ⁽⁷⁾	3
			Chlorthalonil-Sulfonsäure (R 417888/Vis-01, M12) * §	2-carbamoyl-3,5,6-trichloro-4-cyanobenzene-1-sulfonic acid	1418095-02-9	4070	xM ⁽⁷⁾	3
			R471811 (M4) §	Sodium 2,4-dicarbamoyl-3,5,6-trichlorobenzene-1-sulfonate	-	-	xM ⁽⁷⁾	3
Chlortoluron ⁽⁸⁾		Winterweizen, Wintergerste	Chlortoluron-Benzoic acid (CTU-BA; CGA151400)	3-(3-chloro-4-carboxyphenyl)-1,1-dimethylurea	-	-	nrM	Kein GOW
Dimethachlor	H	Winterraps	CGA 354742 * §	[(2,6-dimethylphenyl)-(2-methoxyethyl)carbamoyl]methanesulfonic acid sodium salt	1231710-75-0	4076	nrM	3
			CGA 369873 * §	(2,6-dimethylphenylcarbamoyl)-methanesulfonic acid sodium salt	1418095-08-5	4264	nrM	1
Dimethenamid-P	H	Winterraps, Mais, Zuckerrübe, Wein	Dimethenamid-Carbonsäure (Dimethenamid-OA, M23) * § ⁽⁹⁾	{(2,4-dimethylthiophen-3-yl)[(2S)-1-methoxypropan-2-yl]amino}(oxo)acetic acid	-	4394	nrM	3
			Dimethenamid-Sulfonsäure (Dimethenamid-ESA, M656PH027, M27) * § ⁽⁹⁾	2-[(2,4-dimethylthiophen-3-yl)[(2S)-1-methoxypropan-2-yl]amino]-2-oxoethane-1-sulfonic acid	205939-58-8	4395	nrM	3
			M656PH054 (M54) § ⁽⁹⁾	N-(2,4-dimethylthiophen-3-yl)-N-(sulfoacetyl)-L-alanine	-	-	nrM	Kein GOW
Flufenacet	H	Winterweizen, Wintergerste, Kartoffeln, Mais	Flufenacet-Sulfonsäure (AE 0841914, M2) * §	2-(4-fluoro-N-propan-2-ylanilino)-2-oxoethanesulfonic acid	201668-32-8	4158	nrM	1
Metazachlor	H	Winterraps	Metazachlor-Säure (BH 479-4) * §	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamide	1231244-60-2	4071	nrM	3
			Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) * §	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfonic acid	172960-62-2	4324	nrM	3
			BH 479-9 * §	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfanyl acetic acid	1246215-97-3	4396	rM	0,1
			BH 479-11 * §	methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl) aminocarbonylmethyl sulfoxide	1242182-77-9	4397	rM	0,1
S-Metolachlor	H	Mais	Metolachlor-Sulfonsäure (ESA, CGA 380168, CGA 354743) * §	2-[2-ethyl-N-(1-methoxypropan-2-yl)-6-methylanilino]-2-oxoethanesulfonic acid	171118-09-5	4333	nrM	3
			Metolachlor-Säure (OXA, CGA 51202, CGA 351916) * §	2-[(2-ethyl-6-methylphenyl)(2-methoxy-1-methylethyl)amino]-2-oxoacetic acid	152019-73-3	4073	nrM	3

Wirkstoff	WB ⁽¹⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽²⁾	Metabolit					
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüsselliste)	Relevanz ⁽³⁾	Grenzwert/GOW ⁽⁴⁾
			NOA413173 * ⁵	2-[[[(5S)-1-Carboxyethyl](2-ethyl-6-methylphenyl)amino]-2-oxo-ethanesulfonic acid disodium salt	1418095-19-8	4307	nrM	3
			SYN547977 ⁽¹⁰⁾	N-(2-acetyl-6-methyl-phenyl)-2-chloro- N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)acetamide	-	-	rM ⁽¹⁰⁾	0,1
Terbuthylazin	H	Mais	Hydroxy-Terbuthylazin (MT13) ⁵	4-(tert-butylamino)-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	66753-07-9	4375	nrM	Kein GOW
			CGA 324007 (LM5, GS 16984, MT23) * ⁵	6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol	309923-18-0	4509	nrM	Kein GOW
			SYN 545666 (LM6, SM6, CSCD648241) * ⁵	4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-one	-	4510	nrM	Kein GOW
			LM4 (SM4, CSAA404949, GS40436)	N-[4-(ethylamino)-6-hydroxy-1,3,5-triazin-2-yl]-2-methylalanine	-	-	nrM	Kein GOW
			MT14 (Desethyl-hydroxy-terbuthylazine, Desethyl-2-hydroxy terbuthylazine, GS 28620) ⁵	4-Amino-6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	66753-06-8	4378	nrM	Kein GOW
Tolyfluanid ⁽⁵⁾	F	-	N,N-Dimethylsulfamid (DMS) * ⁵	N,N-dimethylsulfamide	3984-14-3	4000	nrM	1
Mehrere Wirkstoffe								
Azolfungizide ⁽¹¹⁾	F	-	1,2,4-Triazol (CGA 71019) * ⁵ ⁽¹²⁾	1H-1,2,4-triazole	288-88-0	4240	rM	0,1
Wirkstoffe mit CF ₃ -Gruppe ⁽¹³⁾	H	-	Trifluoracetat (TFA, Trifluoressigsäure) * ⁵ ⁽¹⁴⁾	2,2,2-trifluoroethanoic acid	76-05-1	4241	nrM ⁽¹⁵⁾	10 ⁽¹⁶⁾
Einige Sulfonylharnstoffe ⁽¹⁷⁾	H	-	IN-A4098 (N-demethyl triazine amine, AE F059411, CGA 150829, BCS-CN85650) ⁵	4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-amine	1668-54-8	-	nrM ⁽¹⁸⁾	0,1
Einige Sulfonylharnstoffe ⁽¹⁷⁾			IN-00581 (CGA 27913, CGA 147087, Saccharin) * ⁵	1,2-benzisothiazol-3(2H)-one,1,1-dioxide	81-07-2	4170	nrM ⁽¹⁹⁾	Kein GOW
Bixafen, Fluxapyroxad, Isopyrazam, Sedaxane	F	Winterweizen, Wintergerste (teils Winterraps, Wein, Apfel)	M44 (M700F002, des-methyl pyrazole acid (DMPac), BYF00587-pyrazole-4-carboxylic acid, AE1954999, CSCD465008) ⁵	3-(difluoromethyl)-1H-pyrazole-4-carboxylic acid	151734-02-0	4545	xM ⁽²⁰⁾	Kein GOW
PRIORITÄT 2								
Azoxystrobin	F	Winterweizen, Wintergerste, Winterraps, Zuckerrübe, Kartoffeln, Hopfen	Azoxystrobin-Carbonsäure (R 234886, ICIA5504/021, CyPM) * ⁵	(E)-2-(2-(6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylic acid	1185255-09-7	4500	nrM	1
Dichlobenil ⁽⁵⁾ ; Fluopicolide	H, F	Kartoffeln, Hopfen, Apfel	2,6-Dichlorbenzamid (2,6-D, BAM, M01, AE C653711) * ⁵	2,6-dichlorobenzamide	2008-58-4	2339	nrM	3
Diflufenican	H	Winterweizen, Wintergerste	AE B107137 ⁵	2-[3-(trifluoromethyl)phenoxy]pyridine-3-carboxylic acid	36701-89-0	-	nrM	Kein GOW

Wirkstoff	WB ⁽¹⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽²⁾	Metabolit					
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüsselliste)	Relevanz ⁽³⁾	Grenzwert/GOW ⁽⁴⁾
Nicosulfuron	H	Mais	ASDM ^{§ (21)}	1.1.1-N,N-dimethyl-2-sulfamoylpyridine-3-carboxamide	112006-75-4	4505	nrM	Kein GOW
			AUSN ^{§ (21)}	2-[(carbamimidoylcarbamoyl)sulfamoyl]-N,N-dimethylpyridine-3-carboxamide	2307738-55-0	4506	nrM	Kein GOW
			UCSN ⁽²¹⁾	2-((carbamoylcarbamoyl)sulfamoyl)-N,N-dimethylpyridine-3-carboxamide	-	-	nrM	Kein GOW
Quinmerac	H	Winterraps, Zuckerrübe	Quinmerac-Säure (BH2, BH 518-2) * [§]	7-chloroquinoline-3,8-dicarboxylic acid	90717-07-0	4239	nrM	1
			BH5, BH 518-5 [§]	7-chloro-2-hydroxy-3-methylquinoline-8-carboxylic acid	-	4508	nrM	3
Thiacloprid ⁽²²⁾	I	Winterweizen, Winterraps, Kartoffeln, Wein	Thiacloprid-Sulfonsäure (M30) * ^{§ (23)}	sodium 2-[[[(aminocarbonyl)amino]-carbonyl][(6-chloro-3-pyridinyl)-methyl]amino]ethanesulfonate	-	4204	rM ⁽²³⁾	1
PRIORITÄT 3								
Benalaxyl-M	F	Kartoffeln, Apfel	BM-M7 * [§]	methyl N-(malonyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alaninate	-	-	nrM	3
			BM-M3 * [§]	N-(malonyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alanine	-	-	nrM	3
Captan	F	Wein	Tetrahydrophthalimide (THPI)	cis/trans 6-carbamoyl-2-3-cyclohexene-1-carboxylic acid	85-40-5	4546	nrM	Kein GOW
Carfentrazone-ethyl	H	Winterweizen, Kartoffeln, Apfel	F8426-Benzolsäure (BA)	2-chloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-4-fluorobenzoic acid	-	-	xM ⁽²⁴⁾	-
Cyflufenamid		Winterweizen, Wintergerste	149-F6	2,3-difluoro-6-(trifluoromethyl)benzamide	-	-	nrM	Kein GOW
Dimoxystrobin	F	Winterraps	505M08 * [§]	[E-O-(2-hydroxycarbonyl-5-methyl)phenoxy-methyl]-2-methoxyimino-N-methylphenyl acetamide	-	4503	xM ⁽²⁵⁾	Kein GOW
			505M09 * [§]	[E-O-(5-hydroxycarbonyl-2-methyl)phenoxy-methyl]-2-methoxyimino-N-methylphenyl acetamide	1418095-11-0	4504	xM ⁽²⁵⁾	Kein GOW
Glyphosat	H	verschiedene	AMPA * [§]	aminomethylphosphonic acid	1066-51-9	2138	nrM	Kein GOW
Metalaxyl(-M)	F (I,A)	Kartoffeln, Apfel	CGA 62826 * ^{§ (26)}	(RS)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxy-acetyl)-amino)-propionic acid	87764-37-2 / 75596-99-5	4157	nrM	1
			CGA 108906 ^{§ (27)}	2-(((RS)-1-Carboxy-ethyl)-(2-methoxy-acetyl)-amino)-3-methyl-benzoic acid	104390-56-9	4172	nrM	1
Metamitron	H	Zuckerrübe, Wein	Desamino-Metamitron	3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one	36993-94-9	4479	nrM	Kein GOW
Pethoxamid	H	Winterraps, Mais	Met 42 * [§]	2-[(2-ethoxyethyl)(2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl)amino]-2-oxoethanesulfonic acid	1330267-35-0	4507	nrM ⁽²⁸⁾	1
			Met 101 [§]	N-(2-ethoxyethyl)-N-[(1Z)-3-hydroxy-2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl]-2-mercaptoacetamide	-	4548	nrM ⁽²⁸⁾	Kein GOW

Wirkstoff	WB ⁽¹⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽²⁾	Metabolit					
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüsselliste)	Relevanz ⁽³⁾	Grenzwert/GOW ⁽⁴⁾
Propiconazol ^(5, 29)	F	Winterweizen, Wintergerste, Zuckerrübe	NOA436613 [§]	(2-S,4-R)-2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid	-	4550	xM ⁽³⁰⁾	Kein GOW
Pyroxsulam	H	Winterweizen	Pyroxsulam-Sulfonsäure (PSA) [§]	2-methoxy-4-(trifluoromethyl)pyridine-3-sulfonic acid	-	-	nrM	Kein GOW
Sulcotrion	H	Mais	CMBA [§]	2-chloro-4-(methylsulfonyl)-benzoic acid	53250-83-2	4547	nrM	Kein GOW
Trifloxystrobin	F	Zuckerrübe, Wein, Hopfen, Apfel	Trifloxystrobin-Dicarbonsäure (NOA 413161) * [§]	(2Z)-[2-[(E)carboxy(methoxyimino)methyl]benzyl]oxyimino[3-(trifluoromethyl)phenyl]acetic acid	-	4511	nrM ⁽³¹⁾	1
Tritosulfuron	H	Winterweizen, Wintergerste, Mais	BH 635-4 (635M01) [§]	1-(carbamoylamidino)-3-(2-trifluoromethylbenzenesulfonyl) urea	-	4512	nrM	1
Folgende Metaboliten werden nicht deutschlandweit zur Messung empfohlen, allerdings könnte ein Monitoring sinnvoll sein, wenn die Anwendung des Wirkstoffes vor Ort bekannt ist								
Clethodim		Winterraps, Zuckerrübe, Kartoffeln	Clethodim sulfone	2-[(EZ)-1-[(E)-3-chloroallyloxyimino]propyl]-5-[(2RS)-2-(ethylsulfonyl)propyl]-3-hydroxycyclohex-2-en-1-one	-	-	nrM	Kein GOW
Cyantraniliprole		Wein	IN-JSE76	4-[[3-bromo-1-(3-chloropyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl]amino-3-methyl-5-(methylcarbamoyl)benzoic acid	-	-	nrM	Kein GOW
Flazasulfuron		Gleisanlagen, Wein	DTPU	1-(4,6-Dimethoxyimidin-2-yl)-1-[3-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]urea	-	-	nrM	Kein GOW
			DTPP	4,6-Dimethoxy-N-[3-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]pyrimidin-2-amine	-	-	nrM	Kein GOW
			TPSA	3-(Trifluoromethyl)pyridine-2-sulfonamide	-	-	nrM	Kein GOW
Oxathiapiprolin		Kartoffeln, Apfel	IN-E8S72	[3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-5-yl]methanol	-	-	nrM	Kein GOW
Pirimicarb		Winterweizen, Zuckerrübe, Kartoffeln, Wein	R34885	5,6-dimethyl-2-(methylformamido)pyrimidin-4-yl dimethylcarbamate	-	-	rM	0,1

* bereits im Grundwassermonitoringprogramm in mind. einem Bundesland (LAWA, 2019)

§ etablierte Messmethode beim DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe vorhanden (kein Anspruch auf Vollständigkeit). Kontaktinformationen finden Sie auf der Website des TZW: www.tzw.de

Fußnoten:

(1) Wirkungsbereich (WB) des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs: A – Akarizid, F – Fungizid, H – Herbizid, I – Insektizid

(2) Angaben sind dem Ranking der häufigsten Wirkstoffe entnommen – bezogen auf behandelte Flächen pro Kultur in Deutschland. Dieselben Daten wurden zur Priorisierung herangezogen (JKI, 2019)

(3) rM – relevanter Metabolit; nrM – nicht relevanter Metabolit (nach SANCO/221/2000, rev. 10 final, 2003); xM – Metabolit, der von der EFSA bzw. ECHA auf Grundlage von Stoffeigenschaften als relevant zwischenbewertet wurde und für den keine entlastenden metabolitenspezifischen Daten vorliegen (siehe Erläuterungen im Text unter „Priorisierungsschritt 2“). Die Bewertung als xM ist in bestimmten toxikologischen Eigenschaften des Wirkstoffs begründet, die von der EFSA bewertet und im Zuge der Legaleinstufungen von der ECHA bestätigt oder nicht bestätigt werden (siehe Fußnoten zu den einzelnen xM-Stoffen). Der Stand des Legaleinstufungsverfahrens bei der ECHA lässt sich für alle Wirkstoffe hier recherchieren: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

(4) Angabe in µg/l. Für rM gilt gemäß Trinkwasser- und Grundwasserverordnung ein einheitlicher Grenzwert/Schwellenwert von 0,1 µg/l. Für nrM vergibt das UBA Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für die Bewertung von Trinkwasser. Wenn neue Daten hinzukommen, können vorhandene GOW angepasst werden. GOW für nrM, die bisher nicht in der Bewertungsliste verzeichnet sind, werden auf Anfrage von z. B. Wasserversorgern und den zuständigen Behörden abgeleitet, sofern die nrM in Konzentrationen über 0,1 µg/l im Trinkwasser gemessen werden. Die hier gelisteten GOW geben den Stand zum Datum der Veröffentlichung dieses Dokuments wider. Aktuelle GOW können unter Umweltbundesamt (o.J.) heruntergeladen werden, siehe Referenzverzeichnis. Die als xM klassifizierten Metaboliten befinden sich in einem Zwischenstadium, weshalb kein eindeutiger Schwellenwert angegeben werden kann. Die zusätzlichen Informationen in den Fußnoten sollen bei der Einordnung der Risiken solcher Stoffe helfen.

(5) keine Genehmigung in der EU bzw. keine Zulassungen in Deutschland. Wegen der hohen und bisher nicht rückläufigen Befunde im Monitoring werden diese Metaboliten weiterhin zur Messung empfohlen.

(6) Chlorthalonil ist seit 2019 nicht mehr in der EU genehmigt und darf seit Mai 2020 nicht mehr in Deutschland angewendet werden. Dennoch empfehlen wir weiterhin das Monitoring der Metaboliten von Chlorthalonil mit Priorität 1. Einerseits sind sie sehr mobil und werden regelmäßig in Konzentrationen deutlich über 0,1 µg/l gemessen, in Deutschland (LAWA, 2019) und in der Schweiz (Kiefer et al., 2020). Andererseits ist ihr Relevanzstatus teilweise ungeklärt (siehe Fußnote ⁽⁷⁾). Daher sollte ihr Vorkommen im Grundwasser und die Konzentrationsentwicklung beobachtet werden.

(7) Über den Wirkstoff Chlorthalonil im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2018). Diese Bewertung konnte nicht beendet werden, da der Wirkstoff nicht auf EU-Ebene wiedergenehmigt wurde. Daher ist die Relevanz derzeit ungeklärt und verbleibt bei xM. In der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, o.J.).

(8) Chlortoluron wurde wegen sehr hoher und stark wachsender Absatzzahlen und Behandlungsflächen in Priorität 1 aufgenommen. Metaboliteinträge werden mit teils > 10 µg/l erwartet (Modellierung). Jedoch liegen bisher keine Monitoringergebnisse vor, die Aufschluss über die reale Belastungssituation geben könnten.

(9) Für alle drei gelisteten Metaboliten M23, M27 und M54 von Dimethenamid-P werden relativ hohe Grundwassereinträge modelliert und im Lysimeter nachgewiesen (ähnliche Größenordnung für M23, M27 und M54). Die Fundraten und -höhen für M23 und M27 halten sich in Deutschland mit 2,5% bzw. 7,2 % Detektionen in Grenzen (LAWA, 2019), doch in den Niederlanden werden beide Metaboliten häufiger als in Deutschland gefunden, an 13 % (M23) bzw. 23 % (M27) der ca. 370 untersuchten Messstellen (GWA, 2018). Auch in Österreich wurde an 7 % der untersuchten Messstellen M23 und/oder M27 detektiert (BMLRT, 2020). In Frankreich wird M27 an 7,5 % der über 3000 untersuchten Messstellen gefunden (ADES, 2022). M54 wird bisher weder in Deutschland noch in den Niederlanden, Österreich oder Frankreich untersucht, könnte aber genauso präsent im Grundwasser sein. Wir empfehlen daher je nach Möglichkeit alle drei Metaboliten für das Monitoring.

(10) In der laufenden Wirkstoffprüfung zu S-Metolachlor wurde ein neuer Metabolit SYN547977 entdeckt und als relevant bewertet. Dieser Metabolit wird für das Monitoring empfohlen, da Modellierungs- sowie Monitoringstudien aus der aktuellen Wirkstoffprüfung auf Einträge > 0,1 µg/l in das Grundwasser hinweisen. In einer europaweiten Monitoringstudie einer antragstellenden Firma konnte SYN547977 an 25 von 121 Messstellen oberhalb seines Grenzwerts der Trinkwasserverordnung bzw. seiner Qualitätsnorm der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l detektiert werden. 56 dieser Messstellen sind für naturräumliche Verhältnisse in Deutschland repräsentativ, an 24 dieser 56 Messstellen wurde SYN547977 > 0,1 µg/l gefunden (EFSA, 2018a; EFSA, 2020a). Dieser Metabolit hat also ein hohes Potenzial, in Deutschland > 0,1 µg/l in das Grundwasser eingetragen zu werden, weshalb wir ihn dringend zur Aufnahme in Monitoringprogramme empfehlen.

(11) Azolfungizide: z. B. Cyproconazol, Difenconazol, Epoxiconazol, Fluquiconazol, Mefentrifluconazole, Penconazole, Propiconazole, Triadimenol, Tebuconazol

(12) 1,2,4-Triazol kann zusätzlich aus signifikanten Quellen außerhalb des Pflanzenschutzes eingetragen werden, etwa als (früherer) Bestandteil von Düngemitteln oder aus industriellen Punkteinleitungen (NLWKN, 2019).

(13) Wirkstoffe mit CF₃-Gruppe, insbesondere Flufenacet und Flurtamone sowie möglicherweise weitere wie Diflufenican, Tembotrione, Tritosulfuron, Prosulfuron, Pyroxulam, Fluazifop-P, Haloxyfop-R, Flonicamid, Lambda-Cyhalotrin, Tau-Fluvalinate, Indoxacarb, Picoxystrobin, Cyflufenamid, Fluopyram, Fluazinam, Fluopicolide, Flupyrsulfuronmethyl (siehe Umweltbundesamt, 2021).

(14) TFA kann zusätzlich aus signifikanten Quellen außerhalb des Pflanzenschutzes eingetragen werden, z. B. Kälte- und Treibmittel, Industriechemikalien, Pharmazeutika (siehe Umweltbundesamt, 2021).

(15) über den Wirkstoff Flurtamone im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017b), für andere TFA-bildende Wirkstoffe ist eine analoge Wirkstoffbewertung nicht bekannt. Die umfassende Datenlage zu TFA rechtfertigt eine Einordnung als nrM (siehe Umweltbundesamt, 2021).

⁽¹⁶⁾ Aus trinkwasserhygienischen Erwägungen und in Konsistenz mit dem Vorsorgemaßnahmenwert für Trinkwasser sowie dem Richtwert in der Pflanzenschutzmittelzulassung empfehlen wir die Einhaltung von 10 µg/l für TFA (siehe Umweltbundesamt, 2020; Umweltbundesamt, 2021)

⁽¹⁷⁾ Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die u.a. als Herbizide eingesetzt werden. Die Vertreter dieser Gruppe haben teils ähnliche Strukturen, sodass sie dieselben Metaboliten bilden können, z. B. IN-A4098 ⁽¹⁸⁾ und IN-00581 ⁽¹⁹⁾.

⁽¹⁸⁾ IN-A4098 kann gemäß der EU-Wirkstoffprüfungen aus folgenden in Deutschland zugelassenen Sulfonylharnstoffen gebildet werden: Iodosulfuron, Prosulfuron, Thifensulfuron, Tribenuron, Metsulfuron. In den Wirkstoffprüfungen zu Thifensulfuron und Tribenuron wurde IN-A4098 als rM ausgewiesen, weil ein gentoxisches Potenzial nicht ausgeschlossen werden konnte. In den anderen wurde die Relevanzbewertung noch nicht abgeschlossen (EFSA, 2015; EFSA, 2015a; EFSA 2016; EFSA, 2017; EFSA, 2020). Die vorliegenden Daten aus den verschiedenen Verfahren führen zu unterschiedlichen Interpretationen. Nach Ansicht der EFSA ist ein gentoxisches Potenzial von IN-A4098 unwahrscheinlich, jedoch kann insgesamt derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass IN-A4098 zu anderen Effekten in Organismen führt und ein rM ist (EFSA, 2020b).

⁽¹⁹⁾ IN-00581 kann gemäß der EU-Wirkstoffprüfungen aus folgenden in Deutschland zugelassenen Sulfonylharnstoffen gebildet werden: Metsulfuron, Tribenuron und Propoxycarbazon. In allen entsprechenden Wirkstoffprüfungen wurde IN-00581 als nrM ausgewiesen (EFSA, 2015a; EFSA 2016a; EFSA, 2017).

⁽²⁰⁾ Da der Metabolit von verschiedenen Wirkstoffen gebildet wird, fällt die Relevanzbewertung unterschiedlich – jeweils in Abhängigkeit des Wirkstoffs – aus. So ist M44 über den Wirkstoff Isopyrazam im Rahmen des Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2012). Diese Zwischenbewertung wurde mit der Legaleinstufung des Wirkstoffs als Repr. 1B durch die Europäische Chemikalienagentur ECHA bestätigt, weshalb der Metabolit weiterhin als potentiell relevant eingeordnet wird. Eine verlässliche toxikologische Bewertung kann jedoch nur wirkstoffübergreifend vorgenommen werden, was bisher noch nicht abgeschlossen ist. Bis dahin wird empfohlen, Einträge in das Grundwasser durch geeignete Managementmaßnahmen auf < 0,1 µg/l zu begrenzen.

⁽²¹⁾ Stoffeigenschaften und Grundwassermodellierungen deuten auf ein relativ hohes Eintragspotenzial der Metaboliten ASDM, AUSN und UCSN von Nicosulfuron hin, wobei für ASDM und AUSN höhere Einträge erwartet werden. Allerdings wurde UCSN in der Schweiz etwas häufiger und in leicht höheren Gehalten als AUSN im Grundwasser gefunden (ASDM wurde nicht untersucht) (Kiefer et al. 2019). In Frankreich wurde nur ASDM untersucht, allerdings an 7 % der über 13.000 untersuchten Messstellen gefunden (ADES, 2022). Welcher Metabolit am häufigsten in das Grundwasser eingetragen wird, kann also mit lokalen naturräumlichen oder landwirtschaftlichen Bedingungen zusammenhängen, die auch innerhalb Deutschlands stark variieren können. Daher empfehlen wir alle drei Metaboliten für das Monitoring.

⁽²²⁾ Der Wirkstoff Thiacloprid wurde von ECHA als Carc. 2 und Repr. 1B klassifiziert. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten als relevant zu bewerten. Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten. Seit 03.08.2020 gibt es keine Zulassungen mit dem Wirkstoff in Deutschland mehr.

⁽²³⁾ Der Metabolit Thiacloprid-Sulfonsäure (M30) ist wegen seiner pestiziden Restwirksamkeit als rM zu bewerten (EFSA, 2019).

(24) Der Wirkstoff Carfentrazone-ethyl wurde im EU-Wirkstoffverfahren als Carc 2 bewertet, weshalb EFSA die Metaboliten als relevant zwischenbewertet hatte (EFSA, 2016b). Inzwischen wurde eine offizielle Einstufung des Wirkstoffs als Carc 2 bei ECHA beantragt. Darüber wurde bisher nicht entschieden. Bis zu einer Entscheidung wird empfohlen, Einträge in das Grundwasser durch geeignete Managementmaßnahmen auf < 0,1 µg/l zu begrenzen.

(25) Der Wirkstoff Dimoxystrobin wurde von der ECHA als Carc 2 und Repr 2 eingestuft, daher werden die Metaboliten als relevant zwischenbewertet.

(26) Metabolit CGA 62826 ist ein Racemat des Metaboliten NOA 409045 ((R,S)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxy-acetyl)-amino)-propionic acid; CAS-Nr. 467430-42-8) des Wirkstoffs Metalaxyl(-M)

(27) Metabolit CGA108906 ist ein Racemat des Metaboliten SYN546520 (2-(((R,S)- 1-Carboxy-ethyl)-(2-methoxy-acetyl)- amino]-3-methyl-benzoic acid), des Wirkstoffs Metalaxyl(-M).

(28) Über den Wirkstoff Pethoxamid im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017c). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt, weshalb die Metaboliten nach jetzigem Stand als nrM zu werten sind. In der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, o.J.).

(29) Der Wirkstoff Propiconazol wurde von ECHA als Repr.1B eingestuft und nicht wiedergenehmigt.

(30) Auf Grundlage der Wirkeigenschaften von Propiconazol durch EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017e), was durch die ECHA-Legaleinstufung bestätigt wird (29). Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten.

(31) Über den Wirkstoff Trifloxystrobin im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet worden (EFSA, 2017d). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt, weshalb der Metabolit nach jetzigem Stand als nrM zu werten ist. Auch in der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, o.J.).